

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C10G 35/09, B01J 23/89, 23/56	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/00305 (43) Date de publication internationale: 3 janvier 1997 (03.01.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00917 (22) Date de dépôt international: 14 juin 1996 (14.06.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/07195 16 juin 1995 (16.06.95) FR 95/07194 16 juin 1995 (16.06.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 et 4, avenue de Bois-Préau, F-92506 Rueil-Malmaison (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): ALARIO, Fabio [FR/FR]; 16, rue de l'Eglise, F-92200 Neuilly-sur-Seine (FR). DEVES, Jean-Marie [FR/FR]; 3, avenue Claude-Monet, F-78400 Chatou (FR). EUZEN, Patrick [FR/FR]; 12, rue du Général-Noël, F-92500 Rueil-Malmaison (FR). (74) Mandataire: SOCIETE DE PROTECTION DES INVENTIONS; 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR).		(81) Etats désignés: CA, CN, JP, KR, RU, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METHOD FOR CONVERTING HYDROCARBONS INTO AROMATIC COMPOUNDS USING A CATALYST CONTAINING DOPING METALS (54) Titre: PROCEDE DE TRANSFORMATION D'HYDROCARBURES EN COMPOSES AROMATIQUES AVEC UN CATALYSEUR CONTENANT DES METAUX DOPANTS (57) Abstract <p>A method for converting hydrocarbons into aromatic compounds, and particularly for catalytically reforming petrols and producing aromatic compounds from paraffinic and naphthenic hydrocarbons, wherein the feedstock to be processed is contacted with a catalyst which includes a matrix consisting of a mixture of transition alumina η and transition alumina γ, and at least one doping metal selected from the group which consists of titanium, zirconium, hafnium, cobalt, nickel, zinc and lanthanides, at least one halogen selected from the group which consists of fluorine, chlorine, bromine and iodine, at least one noble metal from the platinum family, and at least one promoter metal selected from the group which consists of tin, germanium, indium, gallium, thallium, antimony, lead, rhenium, manganese, chromium, molybdenum and tungsten.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne un procédé de transformation d'hydrocarbures en composés aromatiques, en particulier de reformage catalytique des essences et de production de composés aromatiques à partir d'hydrocarbures paraffiniques et naphthéniques, procédé dans lequel la charge à traiter est soumise à l'action d'un catalyseur. Ce catalyseur comprend une matrice constituée d'un mélange d'alumine de transition η, et d'alumine de transition γ et: au moins un métal dopant choisi dans le groupe constitué par le titane, le zirconium, l'hafnium, le cobalt, le nickel, le zinc et les lanthanides; au moins un halogène choisi dans le groupe formé par le fluor, le chlore, le brome et l'iode; au moins un métal noble de la famille du platine; et au moins un métal promoteur choisi dans le groupe formé par l'étain, le germanium, l'indium, le gallium, le thallium, l'antimoine, le plomb, le rhénium, le manganèse, le chrome, le molybdène et le tungstène.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroon	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

Procédé de transformation d'hydrocarbures en composés
aromatiques avec un catalyseur contenant des métaux dopants.

5

La présente invention concerne un procédé
de transformation catalytique d'hydrocarbures en
10 composés aromatiques utilisable pour le reformage des
essences et la production d'aromatiques.

De façon plus précise, elle concerne un
procédé de ce type utilisant comme catalyseur un
catalyseur qui comprend une matrice constituée d'un
15 mélange d'alumine de transition η et d'alumine de
transition γ , au moins un métal dopant choisi dans le
groupe constitué par le titane, le zirconium,
l'hafnium, le cobalt, le nickel, le zinc et les
lanthanides, au moins un halogène, au moins un métal
20 noble et au moins un métal promoteur.

Le reformage catalytique est un procédé
permettant d'améliorer l'indice d'octane des coupes
pétrolières et en particulier de l'essence lourde de
distillation par transformation des n-paraffines et des
25 naphtènes en hydrocarbures aromatiques.

L'opération de reformage catalytique
consiste donc à transformer d'une part les n-paraffines
en C₇-C₁₀ en aromatiques et en paraffines légères et
d'autre part les naphtènes en C₇-C₁₀ en aromatiques et
30 en paraffines légères. Ces réactions sont illustrées
notamment par la transformation par déshydrogénation
des cyclohexanes et la déhydroisomérisation des
alkylcyclopentanes pour donner des aromatiques, le
méthylcyclohexane donnant par exemple du toluène, ainsi
35 que par la transformation par cyclisation des

n-paraffines en aromatiques, le n-heptane donnant par exemple du toluène.

Lors du reformage catalytique se produisent également des réactions de craquage des n-paraffines lourdes en paraffines légères conduisant notamment à des produits en C1-C4 essentiellement du propane, de l'isobutane : ces réactions sont préjudiciables au rendement en reformat.

Enfin, il se produit également la formation de coke par condensation de noyaux aromatiques formant un produit solide, riche en carbone qui se dépose sur le catalyseur.

Ces catalyseurs de reformage sont extrêmement sensibles, outre le coke, à divers poisons susceptibles de dégrader leur activité : en particulier le soufre, l'azote, les métaux et l'eau.

Le coke, en se déposant sur la surface du catalyseur entraîne une perte d'activité au cours du temps qui conduit à des températures de fonctionnement plus élevées, un rendement en reformat plus faible, et un rendement en gaz plus important.

De ce fait et eu égard à la régénération du catalyseur, le procédé de reformage catalytique peut être mis en oeuvre de deux manières différentes : de manière semi-régénérative ou cyclique et de manière continue. Dans le premier cas, le procédé est réalisé en lit fixe, dans le second en lit mobile.

Dans le procédé semi-régénératif, pour compenser la perte d'activité du catalyseur, on augmente progressivement la température puis l'installation est arrêtée pour procéder à la régénération du catalyseur en éliminant le coke. Dans le reformage cyclique qui est en fait une variante du procédé semi-régénératif, l'installation comporte plusieurs réacteurs en série et chacun est mis hors

service à tour de rôle, les dépôts de coke sont éliminés du catalyseur mis hors circuit et le catalyseur est régénéré tandis que les autres réacteurs restent en fonctionnement.

5 Dans le reformage continu, les réacteurs mis en oeuvre sont des réacteurs à lit mobile opérant à basse pression (moins de 15 bars), ce qui permet d'améliorer de façon importante les rendements en reformat et en hydrogène en favorisant les réactions
10 d'aromatisation au détriment de celle de craquage, par contre la formation de coke est fortement accélérée. Le catalyseur traverse les réacteurs puis une section régénératrice.

Du fait des réactions chimiques mises en
15 jeu dans les procédés de reformage, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur bifonctionnel qui associe deux types d'activité : à savoir l'activité hydrogénante-déshydrogénante d'un métal en particulier d'un métal noble tel que le platine, éventuellement
20 associé à d'autres métaux comme le rhénium ou l'étain, dits métaux promoteurs, ce métal étant déposé à la surface d'une matrice poreuse. Cette matrice d'alumine contient un halogène, de préférence un chlorure qui fournit la fonction acide nécessaire aux
25 isomérisations, aux cyclisations et aux réactions de craquage.

Les matrices généralement utilisées sont choisies parmi les oxydes réfractaires des métaux des groupes II, III et IV de la classification périodique
30 des éléments. Le plus souvent l'oxyde d'aluminium de formule générale $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ est utilisé. Sa surface spécifique est comprise entre 150 et 400 m^2/g . Cet oxyde dans lequel n est compris entre 0 et 0,6, est classiquement obtenu par déshydratation contrôlée
35 d'hydroxydes dans lesquels $1 \leq n \leq 3$. Ces hydroxydes

amorphes sont eux-mêmes préparés par précipitation en milieu aqueux de sels d'aluminium par des sels alcalins. Les conditions de précipitation et de mûrissement déterminent plusieurs formes d'hydroxydes dont les plus communs sont la boehmite ($n=1$), la gibbsite et la bayérite ($n=3$). En fonction des conditions hydrothermiques de traitements, ces hydroxydes donnent plusieurs oxydes ou alumines de transition. On dénombre ainsi les formes ρ , γ , η , χ , θ , δ , κ , et α qui se différencient essentiellement par l'organisation de leur structure cristalline. Lors de traitements thermiques, ces différentes formes sont susceptibles d'évolution entre elles, selon une filiation complexe qui dépend des conditions opératoires du traitement. La forme α qui présente une surface spécifique et une acidité presque nulles, est la plus stable à haute température. Pour les catalyseurs, en particulier pour les catalyseurs de reformage, l'alumine de transition de forme γ est la plus souvent employée, en raison du compromis qu'elle présente entre ses propriétés d'acidité et de stabilité thermique.

Comme indiqué ci-dessus, la fonction hydrogénation-déshydrogénation est de préférence fournie par un métal noble du groupe VIII de la classification périodique.

Beaucoup de travaux ont notamment porté sur la fonction déshydrogénante de ces catalyseurs et plus précisément sur la nature et le mode d'introduction du métal promoteur ajouté au platine. Ce second métal a pour principal effet de promouvoir l'activité déshydrogénante du platine. Dans certains cas, ce second métal ou promoteur, a également pour effet de limiter la perte de dispersion des atomes de platine à

la surface du support. Cette perte de dispersion est en partie responsable de la désactivation du catalyseur.

Parmi l'ensemble des métaux promoteurs étudiés, deux métaux tiennent une place prépondérante :
5 le rhénium et l'étain. En effet, ce sont ces deux métaux qui procurent vraisemblablement les meilleurs effets de promotion du platine.

Ainsi, l'utilisation de rhénium a permis, en particulier, d'accroître la stabilité du catalyseur
10 vis-à-vis de sa désactivation par dépôt de coke. Ce type de catalyseur est utilisé le plus souvent dans des unités à lit fixe. Et grâce à ce gain de stabilité, la durée des cycles réactionnels compris entre deux régénérations, a pu être augmentée.

15 L'étain, quant à lui, a permis d'améliorer les performances de ces catalyseurs lorsqu'ils sont utilisés à basse pression. Cette amélioration conjointe à leur plus faible activité craquante, a permis d'obtenir des rendements en reformat améliorés surtout
20 dans les procédés à régénération continue fonctionnant à basse pression opératoire. Des catalyseurs de ce type pouvant contenir du rhénium, de l'étain ou encore du plomb ont été notamment décrits dans US-A-3 700 588 et US-A-3 415 737

25 Le catalyseur doit présenter pour la transformation des hydrocarbures un niveau maximum d'activité mais, en plus, il doit activer cette transformation avec la plus grande sélectivité possible. En particulier, les pertes d'hydrocarbures
30 sous forme de produits légers contenant de 1 à 4 atomes de carbone doivent être limitées. La fonction acide est nécessaire aux réactions produisant des aromatiques et améliorant l'indice d'octane. Malheureusement, cette fonction est également responsable des réactions de
35 craquage qui conduisent à la formation des produits

légers. Par conséquent, il est clair que l'optimisation de la qualité de cette fonction acide est importante pour gagner encore en sélectivité sans, pour autant, diminuer l'activité du catalyseur.

5 Les catalyseurs doivent également être rendus plus stables, c'est-à-dire résistants à l'empoisonnement par le coke.

D'autre part, on a vu que les catalyseurs sont utilisés soit dans des procédés à lit fixe, soit
10 dans des procédés à lit mobile. Dans ces derniers, les catalyseurs subissent un grand nombre de régénérations. Ces traitements qui consistent, entre autres, à brûler le coke déposé sur le catalyseur, se déroulent à haute température et en présence de vapeur d'eau.
15 Malheureusement, ces conditions sont favorables à la dégradation du catalyseur. Il est donc important de rechercher à augmenter la résistance des catalyseurs dans ces conditions.

En outre, ces catalyseurs se présentent
20 sous forme d'extrudés ou de billes d'une taille suffisante de manière à laisser un passage relativement facile aux réactifs et produits gazeux. L'usure de ces catalyseurs en particulier par frottement dans les unités à lit mobile, provoque la formation de
25 poussières et de grains plus fins. Ces grains plus fins perturbent l'écoulement gazeux et obligent à augmenter la pression d'entrée des réactifs, voire, dans certains cas, à arrêter l'opération de l'unité. De plus, dans les unités à lit mobile, cette usure progressive a pour
30 conséquence de perturber la circulation du catalyseur et de nécessiter l'appoint fréquent de catalyseur neuf.

Un catalyseur tel qu'un catalyseur de reformage doit donc répondre à un grand nombre d'exigences dont certaines peuvent apparaître comme
35 étant contradictoires. Ce catalyseur doit tout d'abord

présenter la plus grande activité possible permettant d'obtenir des rendements élevés, mais cette activité doit se conjuguer avec la plus grande sélectivité possible, c'est-à-dire que les réactions de craquage
5 conduisant à des produits légers contenant de 1 à 4 atomes de carbone doivent être limitées.

D'autre part, le catalyseur doit présenter une grande stabilité vis-à-vis de sa désactivation par dépôt de coke ; le catalyseur doit également avoir une
10 excellente résistance à la dégradation lorsqu'il doit subir les conditions extrêmes régnant dans les opérations de régénération répétées qu'il doit subir.

Dans le cas du procédé de reformage continu mettant en oeuvre des réacteurs à lit mobile et comme
15 cela est mentionné ci-dessus, les catalyseurs sont également soumis à une usure intense et progressive par frottement qui conduit à une diminution sensible de leur surface spécifique et à la formation de "fines" préjudiciables au fonctionnement de l'installation. Les
20 catalyseurs actuellement disponibles, s'ils peuvent répondre à l'une ou à plusieurs de ces conditions, ne satisfont pas à l'ensemble des exigences mentionnées ci-dessus.

L'objet de l'invention est donc de fournir
25 un procédé de transformation d'hydrocarbures utilisant un catalyseur qui présente à la fois toutes les propriétés énumérées dans ce qui précède et en particulier des performances catalytiques améliorées et une durée de vie accrue dans les réactions de reformage
30 et de production d'aromatiques.

Ces objets et d'autres encore sont atteints conformément à la présente invention par un procédé de transformation d'hydrocarbure en composés aromatiques qui consiste à mettre en contact une charge desdits
35 hydrocarbures avec un catalyseur dans des conditions de

température et de pression appropriées à ladite transformation, ce procédé étant caractérisé en ce que le catalyseur comprend :

- une matrice constituée d'un mélange
5 d'alumine de transition η et d'alumine de transition γ ,
et

- au moins un métal dopant choisi dans le
groupe constitué par le titane, le zirconium,
l'hafnium, le cobalt, le nickel, le zinc et les
10 lanthanides,

- au moins un halogène choisi dans le
groupe formé par le fluor, le chlore, le brome et
l'iode,

- au moins un métal noble de la famille du
15 platine,

- et au moins un métal promoteur choisi
dans le groupe formé par l'étain, le germanium,
l'indium, le gallium, le thallium, l'antimoine, le
plomb, le rhénium, le manganèse, le chrome, le
20 molybdène et le tungstène.

On sait que dans le domaine des catalyseurs
et notamment dans le domaine des catalyseurs de
reformage, l'alumine de transition de forme γ est la
plus souvent employée (voir ci-dessus). Selon
25 l'invention, la matrice des catalyseurs est de manière
surprenante, constituée d'un mélange d'alumine η et
d'alumine γ .

Selon l'invention, le mélange d'alumine de
transition γ et d'alumine de transition η , peut
30 comprendre de 0,1 à 99 % de préférence de 1 à 84 % en
poids d'alumine η , de préférence encore, ce mélange
comprend de 3 à 70 % en poids, et mieux encore de 5 à
50 % en poids d'alumine de transition η , le complément
à 100 % en poids du mélange étant de l'alumine de
35 transition γ .

L'alumine de transition η est obtenue par calcination de bayérite sous air sec, à pression atmosphérique, entre 250 et 500°C et de préférence entre 300 et 450°C. La surface spécifique atteinte qui
5 dépend de la température finale de calcination, se situe entre 300 et 500 m²/g. L'alumine γ provient, elle, de la boehmite par calcination sous air à une température comprise entre 450 et 600°C. La surface spécifique de l'alumine γ obtenue est comprise entre
10 100 et 300 m²/g.

Les structures de ces alumines de transition sont proches mais différenciables par la technique de diffraction des rayons X. Ces structures cristallines s'organisent selon un réseau cubique de
15 type spinelle. Le paramètre cristallin de la forme η est $a=7.90\text{\AA}$ et $c=7.79\text{\AA}$.

Le catalyseur ainsi préparé répond de manière surprenante à l'ensemble des exigences posées ci-dessus pour un catalyseur. La présence sur la matrice
20 d'alumine d'au moins un métal dopant choisi dans le groupe constitué par le titane, le zirconium, le hafnium, le cobalt, le nickel, le zinc et les lanthanides a notamment pour effet de préserver la matrice d'alumine ou d'alumines de sa perte de surface
25 spécifique lors des différents traitements régénératifs subis par le catalyseur tandis que dans le même temps les performances catalytiques sont sensiblement maintenues, dans le procédé de l'invention.

Un catalyseur préféré de l'invention comprend :

- 30
- une matrice constituée d'un mélange d'alumine de transition η , et d'alumine de transition γ , et
 - par rapport au catalyseur,
 - de 0,001 à 10 % en poids d'au moins un métal dopant choisi dans le groupe constitué par le titane,

le zirconium, l'hafnium, le cobalt, le nickel, le zinc et les lanthanides,

- de 0,10 à 15,0 % en poids d'au moins un halogène choisi dans le groupe formé par le fluor, le chlore, le brome et l'iode,

- de 0,01 à 2,00 % en poids d'au moins un métal noble de la famille du platine,

- de 0,005 à 10 % en poids d'au moins un métal promoteur choisi dans le groupe formé par l'étain, le germanium, l'indium, le gallium, le thallium, l'antimoine, le plomb, le rhénium, le manganèse, le chrome, le molybdène et le tungstène.

Un catalyseur encore préféré selon l'invention comprend :

- un support constitué d'un mélange d'alumine γ et d'alumine η , d'un ou plusieurs métal ou métaux dopants choisi(s) dans le groupe constitué par le titane, le zirconium, l'hafnium, le cobalt, le nickel, le zinc et les lanthanides,

- au moins un halogène,
- un métal catalytique assurant la fonction de déshydrogénation du catalyseur, constitué par un ou plusieurs métal ou métaux nobles de la famille du platine, et

- au moins un métal promoteur choisi parmi les métaux mentionnés ci-dessus.

Selon l'invention, la matrice en alumines est modifiée par au moins un métal dopant chois dans le groupe constitué par le titane, le zirconium, l'hafnium, le cobalt, le nickel, le zinc et les lanthanides.

Le groupe des lanthanides ou terres rares est constitué par les éléments de la famille du lanthane dans le classement périodique de Mendeleef et dont les

numéros atomiques sont compris entre 57 et 71. Citons par exemple le cérium, le néodyme ou le praséodyme.

Selon l'invention, le catalyseur peut comprendre un ou plusieurs de ces métaux dopants et leur teneur
5 totale dans le catalyseur, exprimée en pourcentages en poids par rapport au catalyseur est de 0,001 à 10 % en poids, de préférence de 0,005 à 5,0 % en poids de préférence encore de 0,005 à 3 % en poids et mieux de 0,01 à 0,50 % en poids.

10 Selon un premier mode de réalisation le ou les métal ou métaux dopant(s) est (sont) choisi(s) de préférence dans le groupe des lanthanides.

Selon un second mode de réalisation le ou les métal ou métaux dopant(s) est (sont) choisi(s) dans le
15 groupe constitué par le titane, le zirconium, l'hafnium, le cobalt, le nickel et le zinc.

La teneur en métal dopant est choisie en particulier en fonction du réacteur utilisé pour mettre en oeuvre le procédé, la teneur en métal dopant étant
20 plus élevée lorsqu'on utilise un réacteur à lit mobile.

De préférence, le métal dopant est le zirconium et/ou le titane ou bien le métal dopant est le lanthane et/ou le cérium.

Le ou les halogène(s) utilisé(s) pour acidifier
25 le support peuvent représenter au total 0,1 à 15 % en poids, de préférence 0,2 à 10 % en poids du catalyseur. De préférence, on utilise un seul halogène, en particulier le chlore.

Le catalyseur comprend également un ou plusieurs
30 métaux promoteurs qui ont pour effet de promouvoir l'activité déshydrogénante du métal noble du groupe du platine et de limiter la perte de dispersion des atomes de métal noble à la surface de la matrice, qui est en partie responsable de la désactivation du catalyseur.

Les métaux promoteurs sont choisis en fonction du mode d'utilisation du catalyseur.

Ainsi, lorsque le catalyseur est destiné à être utilisé dans un procédé à lit fixe, le métal promoteur
5 est choisi de préférence dans le groupe constitué par le rhénium, le manganèse, le chrome, le molybdène, le tungstène, l'indium et le thallium.

Lorsque le catalyseur doit être utilisé dans un procédé à lit mobile, le métal promoteur est de
10 préférence choisi dans le groupe constitué par l'étain, le germanium, l'indium, l'antimoine, le plomb, le thallium et le gallium.

Parmi ceux-ci, on préfère de plus le rhénium pour les procédés à lit fixe et l'étain pour les procédés à
15 lit mobile, car ceux-ci procurent les meilleurs effets de promotion de l'activité du catalyseur.

La teneur totale en métal (métaux) promoteur(s) est par rapport au catalyseur, de 0,005 à 10,00 % en poids, de préférence de 0,01 à 3,00% en poids, de
20 préférence entre de 0,01 à 1 % en poids.

Lorsque le catalyseur ne contient qu'un seul métal promoteur, par exemple le rhénium ou l'étain, il est présent de préférence à raison de 0,005 à 2 % en poids, de préférence encore de 0,005 à 1,5 % en poids,
25 mieux de 0,01 à 0,9 % en poids et mieux encore de 0,01 à 0,8 % en poids,

Le catalyseur de l'invention comprend de plus au moins un métal noble de la famille du platine à une teneur de 0,01 à 2,00 % en poids, de préférence de 0,10
30 à 0,80 % en poids.

Les métaux nobles susceptibles d'être utilisés sont le platine, le palladium, l'iridium ; on préfère le platine.

Le catalyseur de l'invention peut être préparé
35 par dépôt de ses différents constituants sur la matrice

en alumines. Le dépôt de chaque constituant peut être effectué, en totalité ou partiellement sur l'une ou les deux alumines de la matrice avant ou après mise en forme de celle-ci. Les constituants peuvent être
5 déposés séparément ou simultanément dans n'importe quel ordre.

On peut ainsi déposer les constituants du catalyseur sur les deux alumines ou sur l'une d'entre elles, de préférence sur l'alumine η avant d'effectuer
10 le mélange des deux alumines et leur mise en forme.

On peut aussi effectuer le dépôt partiel ou total d'un ou de certains constituants sur les deux alumines ou l'une d'entre elles avant leur mélange, puis effectuer les autres dépôts après mélange des deux
15 alumines, soit avant, soit après la mise en forme du mélange. Lorsqu'on dépose un ou plusieurs constituants avant de mélanger les deux alumines, on effectue, de préférence le dépôt de métal dopant sur l'alumine de transition η .

20 Toutefois, selon l'invention, on préfère généralement mélanger les deux alumines avant de déposer les constituants métalliques et le ou les halogènes.

Aussi, selon l'invention, on peut préparer le
25 catalyseur par un procédé comprenant les étapes suivantes :

a) préparation par mélange puis par mise en forme d'une matrice constituée d'un mélange d'alumine de transition η et d'alumine de transition γ ,

30 b) dépôt sur au moins une des alumines de transition γ et η des constituants suivants, dans les pourcentages en poids donnés ci-dessous, qui se rapportent au poids total du catalyseur,

- de 0,001 à 10 %, de préférence de 0,005 à
35 5,0 %, de préférence encore de 0,005 à 3 % en poids et

mieux de 0,01 à 0,5 %, en poids d'au moins un métal dopant choisi dans le groupe constitué par le titane, le zirconium, l'hafnium, le cobalt, le nickel, le zinc et les lanthanides,

- 5 - de 0,1 à 15 %, de préférence 0,2 à 10 %, en poids d'au moins un halogène choisi dans le groupe constitué par le fluor, le chlore, le brome et l'iode,

- de 0,01 à 2 % et de préférence de 0,10 à 0,80 % en poids d'au moins un métal noble de la famille du platine, et

- de 0,005 à 10 % et de préférence de 0,01 à 3,00 % et de préférence encore de 0,01 à 1 % en poids d'au moins un métal promoteur choisi dans le groupe constitué par l'étain, le germanium, l'indium, le gallium, le thallium, l'antimoine, le plomb, le rhénium, le manganèse, le chrome, le molybdène et le tungstène ;

les étapes a) et b) pouvant être effectuées dans n'importe quel ordre, mais de préférence l'étape a) est effectuée avant l'étape b) et les dépôts de l'étape b) 20 pouvant être réalisés en partie seulement avant l'étape a) et pouvant être effectués dans n'importe quel ordre.

25 Selon un mode préféré de mise en oeuvre de ce procédé, on prépare tout d'abord un support formé de la matrice d'alumines et d'au moins un métal dopant, puis on dépose sur celui-ci le ou les métaux promoteurs, le ou les halogènes, et le ou les métaux nobles de la famille du platine.

Dans ce cas, on peut déposer le ou les métaux
30 dopants sur le mélange d'alumines, avant ou après mise
en forme.

De préférence, on dépose le ou les métaux dopants après mise en forme de la matrice d'alumines.

35 Le dépôt des différents constituants du catalyseur peut être effectué par des techniques

classiques, en phase liquide ou en phase gazeuse, à partir de composés précurseurs appropriés. Lorsque le dépôt est effectué sur la matrice en alumines mise en forme, les techniques employées peuvent être par exemple l'imprégnation à sec, l'imprégnation par excès de solution ou l'échange ionique. Cette opération est suivie si nécessaire d'un séchage et d'une calcination à une température de 300 à 900 °C, de préférence en présence d'oxygène.

Le dépôt du métal ou des métaux dopant(s) choisi(s) dans le groupe constitué par le titane, le zirconium, l'hafnium, le cobalt, le nickel, le zinc et les lanthanides peut être effectué par n'importe quelle technique, par exemple l'imprégnation à sec, l'imprégnation par excès de solution ou l'échange ionique et intervenir à n'importe quel stade du procédé de préparation du catalyseur. Lorsque ce dépôt est réalisé après la mise en forme de la matrice d'alumines, on utilise, de préférence, l'imprégnation en milieu aqueux par excès de solution, suivie d'un séchage pour éliminer le solvant d'imprégnation et d'une calcination sous air à une température comprise par exemple entre 300 et 900°C.

Ces métaux dopants peuvent être déposés par l'intermédiaire de composés tels que par exemple les oxydes, les halogénures, les oxyhalogénures, les nitrates, les carbonates, les sulfates ou les oxalates desdits éléments. Dans le cas du zirconium, les alcoolates et les acétylacétonates sont également utilisables.

Le dépôt du ou des métaux nobles de la famille du platine peut être effectué également par des techniques classiques, notamment l'imprégnation à partir d'une solution aqueuse ou non contenant un sel ou un composé du métal noble. A titre d'exemple de sels ou de

composés utilisables, on peut citer l'acide chloroplatinique, les composés ammoniacés, le chloroplatinate d'ammonium, le dichlorure de platine dicarbonyle, l'acide hexahydroxyplatinique, le chlorure de palladium et le nitrate de palladium.

Dans le cas du platine, les composés ammoniacés peuvent être par exemple les sels de platine IV hexamines de formule $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{X}_4$, les sels de platine IV halogénopentamines de formule $(\text{PtX}(\text{NH}_3)_5)\text{X}_3$, les sels de platine tétrahalogénodiamines de formule $\text{PtX}_4(\text{NH}_3)_2\text{X}$, les complexes de platine avec les halogènes-polycétones et les composés halogénés de formule $\text{H}(\text{Pt}(\text{aca})_2\text{X})$ dans lesquels l'élément X est un halogène choisi dans le groupe formé par le chlore, le fluor, le brome et l'iode, et de préférence le chlore, et le groupe aca représente le reste de formule $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ dérivé de l'acétylacétone. L'introduction du métal noble de la famille du platine est de préférence effectuée par imprégnation à l'aide d'une solution aqueuse ou organique de l'un des composés organométalliques cités ci-dessus. Parmi les solvants organiques utilisables, on peut citer les hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques ou aromatiques, et les composés organiques halogénés ayant par exemple 1 à 12 atomes de carbone par molécule. On peut citer par exemple le n-heptane, le méthylcyclohexane, le toluène et le chloroforme. On peut aussi utiliser des mélanges de solvants.

Après introduction du métal noble, on effectue de préférence un séchage et une calcination, par exemple à une température de 400 à 700°C.

Le dépôt du ou des métaux nobles de la famille du platine peut intervenir à tout moment lors de la préparation du catalyseur. Il peut être effectué isolément ou simultanément au dépôt d'autres

constituants, par exemple du ou des métaux promoteurs. Dans ce dernier cas, on peut utiliser pour l'imprégnation une solution contenant tous les constituants à introduire simultanément.

5 Le dépôt du ou des métaux promoteurs peut être effectué également par des techniques classiques à partir de composés précurseurs tels que les halogénures, les nitrates, les acétates, les tartrates, les citrates, les carbonates et les oxalates de ces
10 métaux. Tout autre sel ou oxyde de ces métaux soluble dans l'eau, les acides, ou dans un autre solvant approprié, convient également comme précurseur. A titre d'exemples de tels précurseurs, on peut ainsi citer les rhénates, les chromates, les molybdates et les
15 tungstates. On peut aussi introduire le ou les métaux promoteurs, par mélange d'une solution aqueuse de leur(s) composé(s) précurseur(s) avec une alumine ou les aluminas avant mise en forme, suivie d'une calcination sous air à une température comprise entre
20 400 et 900°C.

 L'introduction du ou des métaux promoteurs peut être également effectuée à l'aide d'une solution d'un composé organométallique desdits métaux dans un solvant organique. Dans ce cas, on effectue de préférence ce
25 dépôt après celui du ou des métaux nobles de la famille du platine et calcination du solide, suivie éventuellement d'une réduction à l'hydrogène à haute température, par exemple entre 300 et 500°C. Les composés organométalliques sont choisis dans le groupe
30 constitué par les complexes dudit métal promoteur, en particulier les complexes polycétoniques et les hydrocarbylmétaux tels que les alkyl, cycloalkyl, aryl, alkylaryl et arylalkyl métaux. On peut également employer des composés organohalogénés. On peut citer en
35 particulier le tétrabutylétain dans le cas où le métal

promoteur est l'étain, le tétraéthylplomb dans le cas où le métal promoteur est le plomb et le triphénylindium dans le cas où le métal promoteur est l'indium. Le solvant d'imprégnation peut être choisi
5 dans le groupe constitué par les hydrocarbures paraffiniques, naphténiques ou aromatiques contenant de 6 à 12 atomes de carbone par molécule et les composés organiques halogénés contenant de 1 à 12 atomes de carbone par molécule. On peut citer par exemple le
10 n-heptane, le méthylcyclohexane et le chloroforme. On peut aussi utiliser des mélanges des solvants définis ci-dessus.

L'halogène, par exemple le chlore, peut être introduit dans le catalyseur en même temps qu'un autre
15 constituant métallique, par exemple dans les cas où on utilise un halogénure comme composé précurseur du métal de la famille du platine, du métal promoteur ou du métal dopant. On peut aussi effectuer cette
introduction par imprégnation au moyen d'une solution
20 aqueuse contenant un acide ou un sel halogéné. Par exemple, le chlore peut être déposé en utilisant une solution d'acide chlorhydrique. On peut encore effectuer l'introduction de chlore par calcination du catalyseur à une température allant par exemple de 400
25 à 900°C, en présence d'un composé organique contenant l'halogène comme par exemple CCl_4 , CH_2Cl_2 et CH_3Cl .

Bien entendu, on peut introduire simultanément au moins deux constituants du catalyseur, par exemple à partir d'une solution comprenant des composés
30 précurseurs de ceux-ci. On peut aussi introduire les constituant successivement dans n'importe quel ordre, à partir de solutions distinctes. Dans ce dernier cas, on peut procéder à des séchages et/ou des calcinations intermédiaires.

La mise en forme de la matrice d'alumine en mélange d'alumines peut être réalisée en utilisant les techniques de mise en forme des catalyseurs connues de l'homme de l'art telles que par exemple : l'extrusion, la coagulation en goutte, la dragéification, le séchage par atomisation ou encore le pastillage.

De manière préférée, le procédé de préparation comprend les étapes successives suivantes :

a) mise en forme de la matrice constituée d'un mélange d'alumine γ et d'alumine η ,

b) dépôt sur cette matrice d'au moins un métal dopant choisi dans le groupe constitué par le titane, le zirconium, le hafnium, le cobalt, le nickel, le zinc et les lanthanides,

c) dépôt d'au moins un métal promoteur choisi parmi l'étain, le germanium, l'indium, le gallium, le thallium, l'antimoine, le plomb, le rhénium, le manganèse, le chrome, le molybdène et le tungstène,

d) introduction d'au moins un élément choisi dans le groupe constitué par le fluor, le chlore, le brome et l'iode, et

e) dépôt d'au moins un métal noble de la famille du platine.

Après mise en forme de la matrice et dépôt de tous les constituants, on peut procéder à un traitement thermique final entre 300 et 1000°C, qui peut ne comporter qu'une seule étape à une température de 400 à 900°C de préférence, et sous atmosphère contenant de l'oxygène, et de préférence en présence d'oxygène libre ou d'air. Ce traitement correspond généralement au séchage-calcination suivant le dépôt du dernier constituant.

Après mise en forme de la matrice et dépôt de tous les constituants, on effectue de préférence un traitement thermique complémentaire qui peut être

réalisé à une température de 300 à 1000°C, de préférence de 400 à 700°C, dans une atmosphère gazeuse contenant de la vapeur d'eau et éventuellement un halogène tel que le chlore.

5 Ce traitement peut être effectué en lit traversé par un courant de gaz ou en atmosphère statique. De préférence, l'atmosphère gazeuse contient de l'eau et éventuellement au moins un halogène. La teneur molaire en eau est comprise entre 0,05 et 100 %, de préférence
10 entre 1 et 50 %. La teneur molaire en halogène est comprise entre 0 et 20 %, de préférence entre 0 et 10 %, et de préférence encore entre 0 et 2 %. La durée de ce traitement est variable en fonction des conditions de température, pression partielle d'eau et
15 quantité de catalyseur. Cette valeur est avantageusement comprise entre une minute et 30 heures, de préférence de 1 à 10 heures. L'atmosphère gazeuse utilisée est par exemple à base d'air, d'oxygène, ou d'un gaz inerte tel que l'argon ou l'azote.

20 Le rôle de ce traitement à haute température en présence d'eau est important. Comme cela est montré dans les exemples décrits ci-après, la présence d'au moins un élément du groupe constitué par le titane, le zirconium, l'hafnium, le cobalt, le nickel, le zinc et
25 les lanthanides, préserve la matrice d'alumines de sa perte de surface spécifique lors des différents traitements régénératifs. De façon inattendue, un traitement thermique sévère en présence d'eau et éventuellement d'halogène appliqué à ce type de
30 catalyseur contenant au moins un élément du groupe constitué par le titane, le zirconium, l'hafnium, le cobalt, le nickel, le zinc et les lanthanides, a pour effet, non seulement de maintenir la moindre perte de surface spécifique, mais permet de plus d'améliorer
35 significativement les performances catalytiques dans

les réactions de reformage et de production d'aromatiques, par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur préparés selon des procédés n'incluant pas l'étape finale de traitement à haute température en
5 présence d'eau et d'au moins un halogène, de préférence le chlore.

A l'issue de la préparation selon l'invention, le catalyseur calciné peut avantageusement subir un traitement d'activation sous hydrogène à haute
10 température, par exemple comprise entre 300 et 550°C. La procédure de traitement sous hydrogène consiste par exemple en une montée lente de la température sous courant d'hydrogène jusqu'à la température maximale de réduction, comprise généralement entre 300 et 550°C et
15 de préférence entre 350 et 450°C, suivie d'un maintien à cette température pour une durée allant en général de 1 à 6 heures.

Selon l'invention, on utilise le catalyseur décrit ci-dessus pour la transformation
20 d'hydrocarbures, et plus particulièrement dans les procédés de reformage des essences et de production d'aromatiques.

Les procédés de reformage permettent d'augmenter l'indice d'octane des fractions essences
25 provenant de la distillation du pétrole brut et/ou d'autres procédés de raffinage.

Les procédés de production d'aromatiques fournissent les bases (benzène, toluène et xylène) utilisables en pétrochimie. Ces procédés revêtent un
30 intérêt supplémentaire en contribuant à la production de quantités importantes d'hydrogène indispensable pour les procédés d'hydrotraitement de la raffinerie.

Ces deux procédés se différencient par le choix de conditions opératoires et la composition de la
35 charge.

La charge typique traitée par ces procédés contient des hydrocarbures paraffiniques, naphténiques et aromatiques contenant de 5 à 12 atomes de carbone par molécule. Cette charge est définie, entre autres,
5 par sa densité et sa composition pondérale.

Pour mettre en oeuvre ces procédés, on met en contact la charge d'hydrocarbures avec le catalyseur de la présente invention, dans des conditions appropriées par exemple à une température de 400 à 700°C, sous une
10 pression allant de la pression atmosphérique à 4Mpa en utilisant la technique du lit mobile ou du lit fixe.

Généralement, la mise en contact est effectuée avec un débit massique de charge traitée par unité de masse de catalyseur et par heure allant
15 de 0,1 à 10 kg/kg.h. La pression opératoire peut être fixée entre la pression atmosphérique et 4 MPa. Lorsqu'on opère en lit fixe, la pression est de préférence de 1 à 2MPa, lorsqu'on opère en lit mobile, la pression est de préférence de 0,1 à 0,9MPa.

20 Une partie de l'hydrogène produit est recyclé selon un taux de recyclage molaire allant de 0,1 à 8. Le taux est le rapport débit d'hydrogène recyclé sur débit de charge.

D'autres caractéristiques et avantages de
25 l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples qui suivent, donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

L'invention va maintenant être décrite dans les exemples de réalisation suivants donnés à titre
30 illustratif et non limitatif.

Exemple 1 : Préparation d'un catalyseur selon l'invention comprenant une matrice formée d'un mélange d'alumine γ et d'alumine η sur laquelle sont déposées du titane, du platine, du rhénium et du chlore.

35 a) mise en forme de la matrice en aluminés

La matrice est préparée par mélange mécanique d'une poudre d'alumine γ de surface spécifique égale à $220 \text{ m}^2/\text{g}$ et d'une poudre d'alumine η de surface spécifique égale à $320 \text{ m}^2/\text{g}$ qui avait été
5 préparée par calcination de bayérite. La proportion d'alumine η est de 30 % en poids. Le mélange est ensuite mis en forme par extrusion. La matrice extrudée est calcinée sous un courant d'air sec à 520°C pendant 3 heures.

10 b) dépôt de titane

Après refroidissement, la matrice obtenue dans l'étape a) est mise au contact d'une solution aqueuse d'oxalate de titane décahydraté $\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. La concentration de cette solution est de 14,1 g
15 de titane par litre. Cette mise au contact est réalisée à température ambiante pendant 1 h. Puis les extrudés imprégnés sont séchés à 120°C pendant 15 h et calcinés à 530°C sous un courant d'air humide pendant 20 h. La pression partielle d'eau est égale à 0,07 MPa.

20 c)d)e) Dépôt de platine, de rhénium et de chlore.

On effectue un dépôt de platine de rhénium et de chlore sur une partie du support obtenu dans l'étape b).

25 Le platine est déposé lors d'une première imprégnation du support par une solution aqueuse contenant par litre :

8,20 g de chlore sous forme d' HCl ,

1,00 g de platine sous forme d' H_2PtCl_6 .

30 La solution est laissée au contact du support pendant 2 h. Après essorage et séchage pendant 4 h à 120°C , le support imprégné est calciné à 530°C pendant 3 h sous un courant d'air sec. Puis le rhénium est déposé par une deuxième imprégnation par une
35 solution aqueuse contenant par litre :

4,20 G de chlore sous forme d'HCl,
1,50 g de rhénium sous forme de ReCl_3 .

Après séchage, le support imprégné est calciné à 530°C pendant 2 h sous un courant d'air sec.

5 f) traitement thermique en présence d'eau et de chlore.

Le produit obtenu après les étapes c) d) e) ci-dessus est traité à 510°C pendant 2 h sous un courant de 2000 dm³/h d'air pour 1 kg de solide. Cet
10 air contient de l'eau et du chlore injectés dans une zone de préchauffage située en amont du lit de solide. Les concentrations molaires en eau et chlore sont respectivement égales à 1 % et 0,05 %.

Exemple 2 : Préparation d'un catalyseur selon
15 l'invention comprenant une matrice d'alumine γ et d'alumine η sur laquelle sont déposés du zirconium, du platine, du rhénium et du chlore.

a) Mise en forme de la matrice

La matrice d'alumine est préparée de la
20 même manière que dans l'exemple 1, étape a) par mélange mécanique d'une poudre d'alumine γ et d'une poudre d'alumine η extrusion et calcination.

b) Dépôt de zirconium

La matrice obtenue dans l'étape a) est mise
25 au contact d'une solution aqueuse de chlorure de zirconyle $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. La concentration de cette solution est de 26,7 g de zirconium par litre. Cette mise au contact est réalisée à température ambiante pendant 2 h. Puis les extrudés sont séchés à 120°C
30 pendant 15 h et calcinés à 530°C sous un courant d'air sec pendant 2 h.

c)d)e) Dépôt de platine, de rhénium et de chlore.

Le dépôt de platine, de rhénium et de
35 chlore est effectué sur le produit obtenu dans l'étape

b) ci-dessus exactement de la même manière que dans l'exemple 1 étape c).

f) Traitement thermique en présence d'eau et de chlore.

5 Le produit obtenu à l'issue des étapes c)d)e) ci-dessus est traité exactement de la même manière que dans l'exemple 2.

Exemple 3 (comparatif)

10 Dans cet exemple, on suit sensiblement le même mode opératoire que dans l'Exemple 1, mais dans l'étape a) on utilise uniquement de l'alumine γ , on ne dépose pas de titane ou de zirconium et on ne réalise pas de traitement hydrothermique final.

a) Mise en forme de la matrice

15 On prépare matrice par extrusion d'une poudre d'alumine γ dont la surface spécifique est de 220 m²/g. La matrice extrudée est ensuite calcinée dans un courant d'air sec à 520°C pendant 3 h.

b) Dépôt de platine, de rhénium et chlore

20 Le dépôt de platine, de rhénium et de chlore est effectué sur la matrice obtenue à l'issue de l'étape a) ci-dessus exactement de la même manière que dans l'étape "c)d)e)" des exemples 1) et 2).

25 Les caractéristiques des catalyseurs ainsi préparées sont regroupées dans le tableau I ci-dessous.

TABLEAU I

Catalyseur	proportion alumine η (% poids)	teneur en platine (% poids)	teneur en rhénium (% poids)	teneur en chlore (% poids)	teneur en titane (% poids)	teneur en zirconium (% poids)	surface spécifique (m ² /g)
Ex. 3	0	0,23	0,25	1,12	0	0	216
Ex. 1	30	0,22	0,22	1,09	0,085	0	245
Ex. 2	30	0,24	0,23	1,10	0	0,13	243

Exemple 4 :5 Performance des catalyseurs

Les catalyseurs préparés ci-dessus dans les exemples 1, 2 et 3 ont été testés en transformation d'une charge dont les caractéristiques sont les suivantes

10	masse volumique à 20°C	0,742 kg/dm ³
	indice d'octane recherche	~41
	teneur en paraffines	52,2 % poids
	teneur en naphtènes	32,4 % poids
	teneur en aromatiques	15,4 % poids

15 Les conditions opératoires suivantes ont été utilisées :

	température	485°C
	pression totale	1,3 MPa
	débit massique de charge (en kg.h ⁻¹)	
20	par kilogramme de catalyseur	1,0 h ⁻¹

Les performances des catalyseurs sont reportées dans le tableau II ci-dessous, et sont exprimées au travers des rendements pondéraux et de l'indice d'octane recherche du reformat.

TABLEAU II

Catalyseur	rendement reformat (% poids)	rendement hydrogène (% poids)	rendement en aromatiques (% poids)	rendement en C4 (%poids)	$\frac{C4}{aromatiques}$
Exemple 3	85,7	3,0	59,1	11,3	0,19
Exemple 1	86,5	3,1	59,5	10,4	0,18
Exemple 2	87,1	3,2	59,7	9,7	0,16

5 Si l'on compare les performances des catalyseurs des exemples 1 et 3 d'une part et celles des catalyseurs des exemples 2 et 3 d'autre part, on constate que les catalyseurs des exemples 1 et 2 utilisés dans un procédé selon l'invention ont des performances nettement améliorées par rapport au catalyseur de l'exemple 3 qui représente l'art antérieur.

15 En effet, les rendements en produits légers de craquage C4 obtenus lors du test des deux catalyseurs des exemples 1 et 2 utilisés dans un procédé selon l'invention, sont très significativement inférieurs à ceux observés sur le catalyseur comparatif de l'exemple 3.

20 Ainsi, on s'aperçoit que le rapport des rendements en produits de craquage C4 sur les rendements en composés aromatiques, dénommé C4/aromatiques dans le tableau ci-dessus, est inférieur pour les deux catalyseurs des exemples 1 et 2 utilisés dans un procédé selon l'invention. La sélectivité des catalyseurs vis-à-vis des produits aromatiques recherchés, sera d'autant plus forte que ce rapport est faible.

Les catalyseurs des exemples 1 et 2 utilisés dans un procédé selon l'invention, contenant en plus par rapport au catalyseur comparatif de l'exemple 3 de l'alumine η , du titane et du zirconium respectivement, et ayant subi avantageusement un traitement thermique en présence d'eau et de chlore, présentent des caractéristiques améliorées par rapport au catalyseur comparatif de l'exemple 3, notamment des sélectivités en produits de craquage plus faibles, et donc des sélectivités en produits aromatiques améliorées.

Les exemples 1A à 4A suivants illustrent également l'invention.

Exemple 1A : Préparation d'un catalyseur selon l'invention comprenant une matrice formée d'un mélange d'alumine γ et d'alumine η sur laquelle sont déposées du lanthane, du platine, du rhénium et du chlore.

a) mise en forme de la matrice en alumine

La matrice est préparée par mélange mécanique d'une poudre d'alumine γ de surface spécifique égale à 220 m²/g et d'une poudre d'alumine η de surface spécifique égale à 320 m²/g qui avait été préparée par calcination de bayérite. La proportion d'alumine η est de 40 % en poids. Le mélange est ensuite mis en forme par extrusion. La matrice extrudée est calcinée sous un courant d'air sec à 520°C pendant 3 heures.

b) dépôt de lanthane

Après refroidissement, la matrice obtenue dans l'étape a) est mise au contact d'une solution aqueuse de nitrate de lanthane hexahydraté La(NO₃)₃ · 6H₂O. La concentration de cette solution est de 32,0 g de lanthane par litre. Cette mise au contact est réalisée à température ambiante pendant 1 h. Puis le support ainsi imprégné est séché à 120°C pendant 15 h

et calciné à 530°C sous un courant d'air sec pendant 2 h.

c)d)e) Dépôt de platine, de rhénium et de chlore.

5 On effectue un dépôt de platine de rhénium et de chlore sur une partie du support obtenu dans l'étape b).

Le platine est déposé lors d'une première imprégnation du support par une solution aqueuse
10 contenant par litre :

8,20 g de chlore sous forme d'HCl,

1,00 g de platine sous forme d'H₂PtCl₆.

La solution est laissée au contact du support pendant 2 h. Après essorage et séchage pendant
15 4 h à 120°C, le support imprégné est calciné à 530°C pendant 3 h sous un courant d'air sec. Puis le rhénium est déposé par une deuxième imprégnation par une solution aqueuse contenant par litre :

4,20 g de chlore sous forme d'HCl,

20 1,50 g de rhénium sous forme de ReCl₃.

Après séchage, le support imprégné est calciné à 530°C pendant 2 h sous un courant d'air sec.

f) traitement thermique en présence d'eau et de chlore.

25 Le produit obtenu après les étapes c) d) e) ci-dessus est traité à 510°C pendant 2 h sous un courant de 2000 dm³/h d'air pour 1 kg de solide. Cet air contient de l'eau et du chlore injectés dans une zone de préchauffage située en amont du lit de solide.
30 Les concentrations molaires en eau et chlore sont respectivement égales à 1 % et 0,05 %.

Exemple 2A : Préparation d'un catalyseur selon l'invention comprenant une matrice d'alumine γ et d'alumine η sur laquelle sont déposés du cérium, du
35 platine, du rhénium et du chlore.

a) Mise en forme de la matrice

La matrice d'alumine est préparé de la même manière que dans l'exemple 1A, étape a) par mélange mécanique d'une poudre d'alumine γ et d'une poudre d'alumine η extrusion et calcination.

b) Dépôt de cérium

La matrice obtenue dans l'étape a) est mise au contact d'une solution aqueuse de nitrate de cérium hexahydraté $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La concentration de cette solution est de 32,3 g de cérium par litre. Cette mise au contact est réalisée à température ambiante pendant 1 h. Puis les extrudés sont séchés à 120°C pendant 15 h et calcinés à 530°C sous un courant d'air sec pendant 2 h.

c)d)e) Dépôt de platine, de rhénium et de chlore.

Le dépôt de platine, de rhénium et de chlore est effectué sur le produit obtenu dans l'étape b) ci-dessus exactement de la même manière que dans l'exemple 1A étape c).

f) Traitement thermique en présence d'eau et de chlore.

Le produit obtenu à l'issue des étapes c)d)e) ci-dessus est traité exactement de la même manière que dans l'exemple 2A.

Exemple 3A (comparatif)

Dans cet exemple, on suit sensiblement le même mode opératoire que dans l'Exemple 1A, mais dans l'étape a) on utilise uniquement de l'alumine γ , on ne dépose pas de lanthane ou de cérium et on ne réalise pas de traitement hydrothermique final.

a) Mise en forme de la matrice

On prépare matrice par extrusion d'une poudre d'alumine γ dont la surface spécifique est de

220 m²/g. La matrice extrudée est ensuite calcinée dans un courant d'air sec à 520°C pendant 3 h.

b) Dépôt de platine, de rhénium et chlore

Le dépôt de platine, de rhénium et de chlore est effectué sur la matrice obtenue à l'issue de l'étape a) ci-dessus exactement de la même manière que dans l'étape "c)d)e)" des exemples 1A) et 2A).

Les caractéristiques des catalyseurs ainsi préparées sont regroupées dans le tableau IA ci-dessous.

TABLEAU IA

Catalyseur	proportion alumine η (% poids)	teneur en platine (% poids)	teneur en rhénium (% poids)	teneur en chlore (% poids)	teneur en lanthane (% poids)	teneur en cérium (% poids)	surface spécifique (m ² /g)
Ex. 3A	0	0,23	0,35	1,12	0	0	216
Ex. 1A	40	0,21	0,32	1,15	0,21	0	245
Ex. 2A	40	0,22	0,34	1,14	0	0,23	243

Exemple 4A :

15 Performance des catalyseurs

Les catalyseurs préparés ci-dessus dans les exemples 1A, 2A et 3A ont été testés en transformation d'une charge dont les caractéristiques sont les suivantes

20 masse volumique à 20°C 0,742 kg/dm³
 indice d'octane recherche -41
 teneur en paraffines 52,2 % poids
 teneur en naphènes 32,4 % poids
 teneur en aromatiques 15,4 % poids

25 Les conditions opératoires suivantes ont été utilisées :

température 495°C
 pression totale 1,5 MPa
 débit massique de charge (en kg.h⁻¹)
 5 par kilogramme de catalyseur 2,0 h⁻¹

Les performances des catalyseurs sont reportées dans le tableau IIA ci-dessous, et sont exprimées au travers des rendements pondéraux et de l'indice d'octane recherche du reformat.

10

TABLEAU IIA

Catalyseur	rendement reformat (% poids)	rendement hydrogène (% poids)	rendement en aromatiques (% poids)	rendement en C4 (% poids)	C4 aromatiques
Exemple 3A	84,2	3,0	58,5	12,8	0,22
Exemple 1A	85,6	3,2	58,3	11,2	0,19
Exemple 2A	85,0	3,2	58,4	11,8	0,20

Si l'on compare les performances des catalyseurs des exemples 1A et 3A d'une part et celles des catalyseurs des exemples 2A et 3A d'autre part, on constate que les catalyseurs des exemples 1A et 2A utilisés dans un procédé selon l'invention ont des performances nettement améliorées par rapport au catalyseur de l'exemple 3A qui représente l'art antérieur.

En effet, les rendements en produits légers de craquage C4 obtenus lors du test des deux catalyseurs des exemples 1A et 2A utilisés dans un procédé selon l'invention, sont très significativement inférieurs à ceux observés sur le catalyseur comparatif de l'exemple 3A.

Ainsi, on s'aperçoit que le rapport des rendements en produits de craquage C4 sur les rendements en composés aromatiques, dénommé C4/aromatiques dans le tableau ci-dessus, est inférieur
5 pour les deux catalyseurs des exemples 1A et 2A utilisés dans un procédé selon l'invention. La sélectivité des catalyseurs vis-à-vis des produits aromatiques recherchés, sera d'autant plus forte que ce rapport est faible.

10 Les catalyseurs des exemples 1A et 2A utilisés dans un procédé selon l'invention, contenant en plus par rapport au catalyseur comparatif de l'exemple 3A de l'alumine η , du lanthane et du cérium respectivement, et ayant subi avantageusement un
15 traitement thermique en présence d'eau et de chlore, présentent des caractéristiques améliorées par rapport au catalyseur comparatif de l'exemple 3A, notamment des sélectivités en produits de craquage plus faibles, et donc des sélectivités en produits aromatiques
20 améliorées.

REVENDICATIONS

1. Procédé de transformation d'hydrocarbures en composés aromatiques consistant à
5 mettre en contact une charge desdits hydrocarbures avec un catalyseur dans des conditions de température et de pression appropriées à ladite transformation, caractérisé en ce que le catalyseur comprend :
 - une matrice constituée d'un mélange
10 d'alumine de transition η , et d'alumine de transition γ , et
 - au moins un métal dopant choisi dans le groupe constitué par le titane, le zirconium, l'hafnium, le cobalt, le nickel, le zinc et les lanthanides.
 - 15 - au moins un halogène choisi dans le groupe formé par le fluor, le chlore, le brome et l'iode,
 - au moins un métal noble de la famille du platine, et
 - au moins un métal promoteur choisi dans le
20 groupe formé par l'étain, le germanium, l'indium, le gallium, le thallium, l'antimoine, le plomb, le rhénium, le manganèse, le chrome, le molybdène et le tungstène.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel
25 la matrice du catalyseur comprend de 0,1 à 99 % en poids d'alumine de transition η .
3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la matrice du catalyseur comprend de 1 à 84 % en poids d'alumine de transition η .
- 30 4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la matrice du catalyseur comprend de 3 à 70 % en poids d'alumine de transition η .
5. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la matrice du catalyseur comprend de 5 à 50 % poids
35 d'alumine de transition η .

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur comprend, exprimé en pourcentages en poids par rapport au catalyseur :

- de 0,001 à 10 % d'au moins un métal dopant
5 choisi dans le groupe constitué par le titane, le zirconium, l'hafnium, le cobalt, le nickel, le zinc et les lanthanides,
- de 0,10 à 15 % d'au moins un halogène choisi
10 dans le groupe constitué par le fluor, le chlore, le brome et l'iode,
- de 0,01 à 2,00 % d'au moins un métal noble de la famille du platine, et
- de 0,05 à 10,00 % d'au moins un métal promoteur
15 choisi dans le groupe constitué par l'étain, le germanium, l'indium, le gallium, le thallium, l'antimoine, le plomb, le rhénium, le manganèse, le chrome, le molybdène et le tungstène.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la teneur en halogène
20 du catalyseur est de 0,2 à 10 % en poids.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la teneur totale en métal noble du catalyseur est de 0,1 à 0,8 % en poids.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le métal promoteur du
25 catalyseur est choisi dans le groupe formé par l'étain, le germanium, l'indium, l'antimoine, le plomb, le thallium, le gallium.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel le métal promoteur du
30 catalyseur est l'étain.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le métal promoteur du catalyseur est choisi dans le groupe formé par le

rhénium, le manganèse, le chrome, le molybdène, le tungstène, l'indium et le thallium.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le métal promoteur du catalyseur est le rhénium.

5 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ledit au moins un métal dopant du catalyseur est choisi dans le groupe des lanthanides.

10 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ledit au moins un métal dopant du catalyseur est choisi dans le groupe constitué par le titane, le zirconium, l'hafnium, le cobalt, le nickel et le zinc.

15 15. Procédé selon la revendication 13, dans lequel le métal dopant du catalyseur est le lanthane et/ou le cérium.

16. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le métal dopant du catalyseur est le zirconium et/ou le titane.

20 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lequel l'halogène du catalyseur est le chlore.

25 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que le métal noble du catalyseur est le platine.

30 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que, avant de mettre en contact le catalyseur avec la charge d'hydrocarbures, on soumet celui-ci à un traitement thermique, effectué pendant une durée de 1 minute à 30 heures, sous une atmosphère gazeuse comprenant de l'eau dont la teneur molaire est de 0,05 à 100 %.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'atmosphère gazeuse comprend de

plus au moins un halogène dont la teneur molaire est d'au plus 20 %.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lequel la charge d'hydrocarbures contient des hydrocarbures paraffiniques, naphténiques et aromatiques ayant 5 à 12 atomes de carbone, et on effectue la mise en contact de cette charge avec le catalyseur à une température de 400 à 700°C, sous une pression allant de la pression atmosphérique à 4 MPa.

22. Procédé selon les revendications 6, 11 et 21, dans lequel la pression est de 1 à 2 MPa.

23. Procédé selon les revendications 6, 9 et 21, dans lequel la pression est de 0,1 à 0,9 MPa.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 23, caractérisé en ce que la mise en contact de la charge d'hydrocarbures avec le catalyseur est effectuée avec un débit massique de charge allant de 0,1 à 10 kg de charge par kg de catalyseur et par heure

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, dans lequel la transformation d'hydrocarbures est un reformage.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/FR 96/00917

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C10G35/09 B01J23/89 B01J23/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C10G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB,A,2 008 431 (UOP) 6 June 1979 see page 1, line 72 - line 75; claims 1-9	1,6-10, 17-25
Y	---	2-5
Y	EP,A,0 034 228 (MOBIL OIL) 26 August 1981 see claims 1-8,10-32	2-5
X	US,A,3 972 805 (UOP) 3 August 1976 see the whole document	1,6-10, 17-25
X	US,A,3 972 806 (UOP) 3 August 1976 see the whole document	1,6-9, 17-25

	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 October 1996

Date of mailing of the international search report

09.10.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Michiels, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. .onal Application No
PCT/FR 96/00917

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 032 587 (UOP) 28 June 1977 see the whole document ---	1,6-8, 11,17-25
X	FR,A,2 481 612 (SOC.FRANCAISE DES PRODUITS POUR CATALYSE) 6 November 1981 see the whole document ---	1,6-8, 11,17-25
X	US,A,4 190 557 (UOP) 26 February 1980 see the whole document ---	1,6-8, 11,12, 17-25
X	EP,A,0 601 399 (DEGUSSA) 15 June 1994 see page 4, line 4; claims 1-5 ---	1,6-10, 14,16-25
X	GB,A,2 120 572 (IFP) 7 December 1983 see claims 1-10 ---	1,6-8, 11,12, 14,16-25
X	FR,A,2 659 569 (CHINA PETROLEUM CORPORATION) 20 September 1991 see claims 1-12 ---	1,6-8, 11,14, 16-25
X	FR,A,2 483 254 (SOC.FRANCAISE DES PRODUITS POUR CATALYSE) 4 December 1981 see the whole document ---	1,6-8, 11,14, 16-25
X	FR,A,2 436 627 (SOC.FRANCAISE DES PRODUITS POUR CATALYSE) 18 April 1980 see the whole document ---	1,6-9, 14,16-25
X	US,A,4 290 921 (UOP) 22 September 1981 see the whole document ---	1,6-8, 11,12, 14,16-25
X	US,A,3 915 845 (UOP) 28 October 1975 see the whole document ---	1,6-10, 13,15, 17-25
X	US,A,4 165 276 (UOP) 21 August 1979 see column 6, line 51 - line 60; claims 1-18 see column 8, line 19 - line 20 ---	1,6-8, 11-13, 15,17-25
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ternational Application No
PCT/FR 96/00917

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,2 187 887 (IFP) 18 January 1974 see the whole document ---	1,6-8, 11,13, 15,17-25
X	FR,A,2 280 426 (COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE) 27 February 1976 see the whole document -----	1,6-10, 13,15, 17-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/FR 96/00917

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2008431	06-06-79	NONE	
EP-A-34228	26-08-81	NONE	
US-A-3972805	03-08-76	US-A- 4083806	11-04-78
US-A-3972806	03-08-76	US-A- 4048249	13-09-77
US-A-4032587	28-06-77	US-A- 3959121	25-05-76
		US-A- 4048246	13-09-77
FR-A-2481612	06-11-81	NONE	
US-A-4190557	26-02-80	US-A- 4165276	21-08-79
		AR-A- 226151	15-06-82
		AU-B- 517466	30-07-81
		AU-A- 3981078	20-03-80
		BE-A- 870396	02-01-79
		CA-A- 1100475	05-05-81
		DE-A- 2839795	15-03-79
		FR-A- 2403107	13-04-79
		GB-A, B 2004764	11-04-79
		JP-A- 54053693	27-04-79
		SE-B- 443300	24-02-86
		SE-A- 7809632	15-03-79
		US-A- 4210524	01-07-80
		US-A- 4256566	17-03-81
		US-A- 4325816	20-04-82
		US-A- 4137153	30-01-79
		US-A- 4157989	12-06-79
		US-A- 4159939	03-07-79
		US-A- 4175031	20-11-79
		US-A- 4183805	15-01-80
		US-A- 4193863	18-03-80
		US-A- 4206040	03-06-80
		US-A- 4206041	03-06-80
		US-A- 4197188	08-04-80
EP-A-601399	15-06-94	DE-A- 4240862	16-06-94
		BR-A- 9304943	07-06-94

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/00917

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-601399		JP-A- 6279767	04-10-94
GB-A-2120572	07-12-83	FR-A- 2527098	25-11-83
		DE-A- 3318802	24-11-83
		JP-C- 1802439	26-11-93
		JP-B- 5007067	28-01-93
		JP-A- 59046135	15-03-84
		NL-A,B,C 8301821	16-12-83
		US-A- 4480048	30-10-84
FR-A-2659569	20-09-91	CN-A- 1055192	09-10-91
		US-A- 5227357	13-07-93
FR-A-2483254	04-12-81	NONE	
FR-A-2436627	18-04-80	NONE	
US-A-4290921	22-09-81	US-A- 4197188	08-04-80
US-A-3915845	28-10-75	US-A- 4003826	18-01-77
		US-A- 4172853	30-10-79
US-A-4165276	21-08-79	AR-A- 226151	15-06-82
		AU-B- 517466	30-07-81
		AU-A- 3981078	20-03-80
		BE-A- 870396	02-01-79
		CA-A- 1100475	05-05-81
		DE-A- 2839795	15-03-79
		FR-A- 2403107	13-04-79
		GB-A,B 2004764	11-04-79
		JP-A- 54053693	27-04-79
		SE-B- 443300	24-02-86
		SE-A- 7809632	15-03-79
		US-A- 4210524	01-07-80
		US-A- 4256566	17-03-81
		US-A- 4325816	20-04-82
		US-A- 4137153	30-01-79
		US-A- 4157989	12-06-79
		US-A- 4159939	03-07-79
		US-A- 4175031	20-11-79

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. .onal Application No
PCT/FR 96/00917

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4165276		US-A- 4190557	26-02-80
		US-A- 4183805	15-01-80
		US-A- 4193863	18-03-80
		US-A- 4206040	03-06-80
		US-A- 4206041	03-06-80
		US-A- 4197188	08-04-80
FR-A-2187887	18-01-74	NONE	
FR-A-2280426	27-02-76	AT-B- 344134	10-07-78
		AU-A- 8318075	20-01-77
		BE-A- 831807	28-01-76
		CA-A- 1063585	02-10-79
		CH-A- 609370	28-02-79
		DE-A- 2530626	19-02-76
		GB-A- 1478551	06-07-77
		JP-C- 948065	20-04-79
		JP-A- 51049193	28-04-76
		JP-B- 53028393	14-08-78
		NL-A- 7509083	03-02-76
		SE-B- 416740	02-02-81
		SE-A- 7508453	02-02-76
		US-A- 4227993	14-10-80
		US-A- 4039477	02-08-77

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De ☐ Internationale No
PCT/FR 96/00917

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C10G35/09 B01J23/89 B01J23/56

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C10G B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB,A,2 008 431 (UOP) 6 Juin 1979 voir page 1, ligne 72 - ligne 75; revendications 1-9	1,6-10, 17-25
Y	---	2-5
Y	EP,A,0 034 228 (MOBIL OIL) 26 Août 1981 voir revendications 1-8,10-32	2-5
X	US,A,3 972 805 (UOP) 3 Août 1976 voir le document en entier	1,6-10, 17-25
X	US,A,3 972 806 (UOP) 3 Août 1976 voir le document en entier	1,6-9, 17-25

	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 Octobre 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09.10.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Michiels, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Doc. de Internationale No
PCT/FR 96/00917

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US,A,4 032 587 (UOP) 28 Juin 1977 voir le document en entier ---	1,6-8, 11,17-25
X	FR,A,2 481 612 (SOC.FRANCAISE DES PRODUITS POUR CATALYSE) 6 Novembre 1981 voir le document en entier ---	1,6-8, 11,17-25
X	US,A,4 190 557 (UOP) 26 Février 1980 voir le document en entier ---	1,6-8, 11,12, 17-25
X	EP,A,0 601 399 (DEGUSSA) 15 Juin 1994 voir page 4, ligne 4; revendications 1-5 ---	1,6-10, 14,16-25
X	GB,A,2 120 572 (IFP) 7 Décembre 1983 voir revendications 1-10 ---	1,6-8, 11,12, 14,16-25
X	FR,A,2 659 569 (CHINA PETROLEUM CORPORATION) 20 Septembre 1991 voir revendications 1-12 ---	1,6-8, 11,14, 16-25
X	FR,A,2 483 254 (SOC.FRANCAISE DES PRODUITS POUR CATALYSE) 4 Décembre 1981 voir le document en entier ---	1,6-8, 11,14, 16-25
X	FR,A,2 436 627 (SOC.FRANCAISE DES PRODUITS POUR CATALYSE) 18 Avril 1980 voir le document en entier ---	1,6-9, 14,16-25
X	US,A,4 290 921 (UOP) 22 Septembre 1981 voir le document en entier ---	1,6-8, 11,12, 14,16-25
X	US,A,3 915 845 (UOP) 28 Octobre 1975 voir le document en entier ---	1,6-10, 13,15, 17-25
X	US,A,4 165 276 (UOP) 21 Août 1979 voir colonne 6, ligne 51 - ligne 60; revendications 1-18 voir colonne 8, ligne 19 - ligne 20 ---	1,6-8, 11-13, 15,17-25
	-/--	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D Inde Internationale No
PCT/FR 96/00917

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR,A,2 187 887 (IFP) 18 Janvier 1974 voir le document en entier ---	1,6-8, 11,13, 15,17-25
X	FR,A,2 280 426 (COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE) 27 Février 1976 voir le document en entier -----	1,6-10, 13,15, 17-25

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De de Internationale No
PCT/FR 96/00917

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A-2008431	06-06-79	AUCUN	
EP-A-34228	26-08-81	AUCUN	
US-A-3972805	03-08-76	US-A- 4083806	11-04-78
US-A-3972806	03-08-76	US-A- 4048249	13-09-77
US-A-4032587	28-06-77	US-A- 3959121 US-A- 4048246	25-05-76 13-09-77
FR-A-2481612	06-11-81	AUCUN	
US-A-4190557	26-02-80	US-A- 4165276 AR-A- 226151 AU-B- 517466 AU-A- 3981078 BE-A- 870396 CA-A- 1100475 DE-A- 2839795 FR-A- 2403107 GB-A,B 2004764 JP-A- 54053693 SE-B- 443300 SE-A- 7809632 US-A- 4210524 US-A- 4256566 US-A- 4325816 US-A- 4137153 US-A- 4157989 US-A- 4159939 US-A- 4175031 US-A- 4183805 US-A- 4193863 US-A- 4206040 US-A- 4206041 US-A- 4197188	21-08-79 15-06-82 30-07-81 20-03-80 02-01-79 05-05-81 15-03-79 13-04-79 11-04-79 27-04-79 24-02-86 15-03-79 01-07-80 17-03-81 20-04-82 30-01-79 12-06-79 03-07-79 20-11-79 15-01-80 18-03-80 03-06-80 03-06-80 08-04-80
EP-A-601399	15-06-94	DE-A- 4240862 BR-A- 9304943	16-06-94 07-06-94

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Des. e Internationale No
PCT/FR 96/00917

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-601399		JP-A- 6279767	04-10-94
GB-A-2120572	07-12-83	FR-A- 2527098	25-11-83
		DE-A- 3318802	24-11-83
		JP-C- 1802439	26-11-93
		JP-B- 5007067	28-01-93
		JP-A- 59046135	15-03-84
		NL-A,B,C 8301821	16-12-83
		US-A- 4480048	30-10-84
FR-A-2659569	20-09-91	CN-A- 1055192	09-10-91
		US-A- 5227357	13-07-93
FR-A-2483254	04-12-81	AUCUN	
FR-A-2436627	18-04-80	AUCUN	
US-A-4290921	22-09-81	US-A- 4197188	08-04-80
US-A-3915845	28-10-75	US-A- 4003826	18-01-77
		US-A- 4172853	30-10-79
US-A-4165276	21-08-79	AR-A- 226151	15-06-82
		AU-B- 517466	30-07-81
		AU-A- 3981078	20-03-80
		BE-A- 870396	02-01-79
		CA-A- 1100475	05-05-81
		DE-A- 2839795	15-03-79
		FR-A- 2403107	13-04-79
		GB-A,B 2004764	11-04-79
		JP-A- 54053693	27-04-79
		SE-B- 443300	24-02-86
		SE-A- 7809632	15-03-79
		US-A- 4210524	01-07-80
		US-A- 4256566	17-03-81
		US-A- 4325816	20-04-82
		US-A- 4137153	30-01-79
		US-A- 4157989	12-06-79
		US-A- 4159939	03-07-79
		US-A- 4175031	20-11-79

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De la Internationale No
PCT/FR 96/00917

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-4165276		US-A- 4190557	26-02-80
		US-A- 4183805	15-01-80
		US-A- 4193863	18-03-80
		US-A- 4206040	03-06-80
		US-A- 4206041	03-06-80
		US-A- 4197188	08-04-80

FR-A-2187887	18-01-74	AUCUN	

FR-A-2280426	27-02-76	AT-B- 344134	10-07-78
		AU-A- 8318075	20-01-77
		BE-A- 831807	28-01-76
		CA-A- 1063585	02-10-79
		CH-A- 609370	28-02-79
		DE-A- 2530626	19-02-76
		GB-A- 1478551	06-07-77
		JP-C- 948065	20-04-79
		JP-A- 51049193	28-04-76
		JP-B- 53028393	14-08-78
		NL-A- 7509083	03-02-76
		SE-B- 416740	02-02-81
		SE-A- 7508453	02-02-76
		US-A- 4227993	14-10-80
		US-A- 4039477	02-08-77

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.